第 38 卷第 4 期 工 程 热 物 理 学 报 Vol.38, No.4
2017 年 4 月 JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS Apr., 2017

接触角滞后对组合表面液滴运动的影响

马学虎 杜宾港 胡少波 陈彦松 兰 忠 郝婷婷

(大连理工大学化学工程研究所，辽宁省化工资源清洁利用重点实验室 大连 116024)

摘 要 本文通过控制 NaOH 和 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液的刻蚀时间，制备了具有不同接触角滞后超疏水区的 0.5 mm–0.5 mm 超疏水–疏水组合表面，可视化研究了常压纯蒸汽下液滴脱落半径，冲刷周期，尺寸分布. 电镜表征结果表明，刻蚀时间越长，所制备超疏水表面的微纳结构越细，导致液滴接触角滞后增加。在 0.5 mm–0.5 mm 超疏水–疏水组合表面冷凝过程中，存在两种排液行为：液滴横向抽吸和液滴跨区脱落。随着超疏水区接触角滞后的增加，对液滴的抽吸作用越强。液滴跨区脱落直径随着超疏水区接触角滞后的增加有减小趋势，表面冲刷周期随超疏水区接触角滞后的增加而减小；与完全疏水表面相比，组合表面疏水区域液滴尺寸较小，主要集中在 50 μm 以内。

关键词 接触角滞后；滴状冷凝；组合表面；抽吸作用
中图分类号: TK124 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253–231X(2017)04–0855–07

Effect of Contact Angle Hysteresis on Droplet Dynamic Behaviors for Hybrid Surface

MA Xue-Hu DU Bin-Gang HU Shao-Bo CHEN Yan-Song LAN Zhong HAO Ting-Ting

(*Liaoning Provincial Key Laboratory of Clean Utilization of Chemical Resources, Institute of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract Superhydrophobic-hydrophobic hybrid surface with different Contact Angle Hysteresis (CAH) in superhydrophobic region are prepared by controlling the etching time of NaOH and $(NH_4)_2S_2O_8$ mixed solution. Departure droplet diameters, sweeping period and drop size distribution of different surfaces are researched through experiments in this paper. Environmental Scanning electron microscopy(ESEM)results show that micro-nano structures of superhydrophobic surface become finer with the increase of etching time, which lead to the increase of CAH of the superhydrophobic surface. Two kinds of droplets drainage behaviors are observed in the condensation experiment: droplets suction horizontally and trans-regional droplets shedding. Superhydrophobic surface with larger CAH is more capable to aggregate the droplets on hydrophobic region thus enhance the renewal of condensation surface and heat transfer performance. Departure droplet diameters of trans-regional droplets decrease with the increase of CAH of the superhydrophobic region and the sweeping period has the same tendency. Compared with completely hydrophobic surface, droplets radius on hydrophobic region of hybrid surface are smaller, which are mainly distributed in 0-50 μm range.

Key words contact angle hysteresis; dropwise condensation; hybrid surface; aggregate effect

0 引 言

自从上世纪三十年代 Schmidt[1] 报道以来，滴状冷凝作为一种高效的换热方式 [2] 备受研究者的关注，研究者对蒸汽冷凝强化传热做了大量的实验和技术改进。

马学虎等 [3–6] 研究总结了表面自由能差对冷凝传热特性的影响规律，通过调控表面自由能差值的变化，有效强化冷凝传热，并通过实验研究了分割表面竖管冷凝传热特性的影响。Kim[7] 总结了超疏水表面上滴状冷凝的传热模型，并进行了实验验证。

众多学者认为接触角滞后是由于界面化学多相和表面粗糙度造成的，McCarthy[8] 进行了深度的研究发现，接触角的三相接触线的拓扑结构是接触角滞后的关键所在，其中拓扑结构主要是指三相接触线的变化程度和连续性。Johnson 和 Dettre[9] 研究发现三相接触线组成的方向结构也是影响接触角滞后重要因素。在蒸汽冷凝中，接触角滞后的大小会

收稿日期: 2017-01-17; **修订日期**: 2017-03-17
基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No.51236002)；国家自然科学基金项目 (No.51476018)
作者简介: 马学虎 (1965–)，男，教授，博士，博士生导师，主要从事传热传质及强化节能技术研究，E-mail: xuehuma@dlut.edu.cn

影响液滴的脱落半径，从而影响冷凝传热。很多学者利用组合表面来调控液滴的移动，从而强化冷凝传热。

You-An Lee 等 [10] 实验制备了纳米结构表面 (接触角 155°)–平表面 (接触角 105°) 组合表面，探究了表面倾斜角，超疏水–疏水宽度比对液滴脱落特性及传热性能的影响。Peng 等 [11] 实验证明了疏水–亲水组合表面能加快液滴的横向移除，减小了液滴脱落半径，加快了表面更新，对冷凝传热有较大的强化作用，他也通过实验研究了超疏水–疏水组合表面液滴动态特性 [12]，发现纯蒸汽条件下超疏水区域对疏水区域液滴有抽吸作用，但并未考察表面微纳结构对抽吸作用的影响。

本文制备了不同超疏水区接触角滞后的超疏水–疏水组合表面，研究了不同接触角滞后超疏水区域的抽吸作用，跨区液滴的脱落直径、冲刷周期以及疏水区液滴的尺寸分布，为传热强化提供指导。

1 实验系统及误差分析

实验系统 [5,11] 由蒸汽循环系统、测量监控系统、冷却水系统三部分组成，具体流程如图 1 所示：

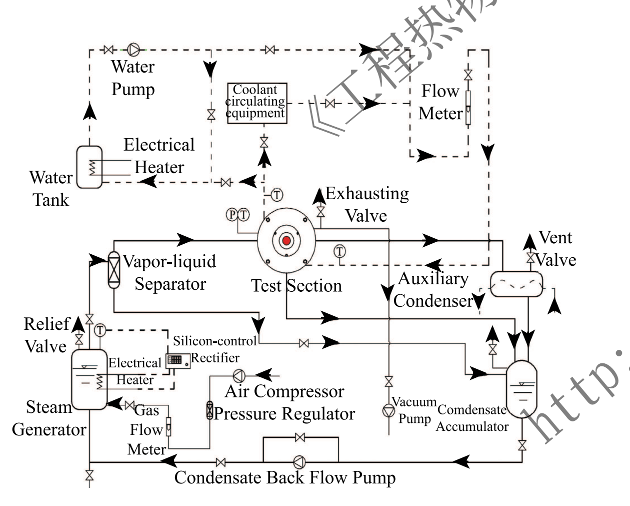


图 1 竖壁面常压蒸汽冷凝实验

Fig. 1 Experiment set-up of steam condensation on vertical surface

实验过程中直接测量参数和间接测量参数具有不确定度。根据函数增量法，利用误差传递原理计算出在不同实验条件下各物理量的不确定度：温度 ±0.01 K，压力 ±0.1 kPa，过冷度 ±2.4%。

2 实验结果与讨论

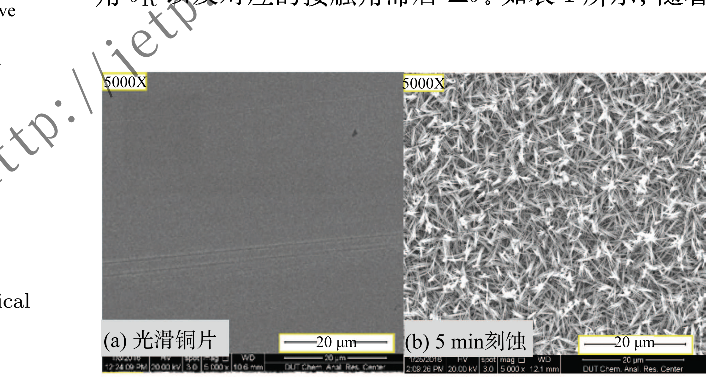
2.1 表面制备与表征

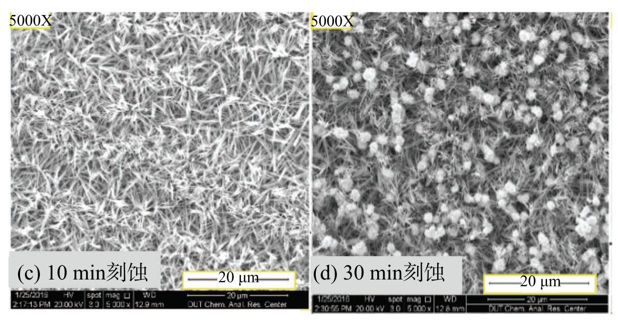
超疏水表面的制备分为两步 [13]。首先利用化学刻蚀的方法在紫铜表面制备一层微纳结构，然后在表面自组装一层十八烷基硫醇单分子膜。刻蚀液为 2.5 mol/L NaOH 溶液和 0.1 mol/L $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液按 1:1 等体积混合，控制不同的刻蚀时间可得到不同微纳结构的表面。分别刻蚀 5 min、10 min、30 min、60 min，再涂覆十八烷基硫醇，得到具有不同接触角滞后的超疏水表面。疏水表面则是利用预处理过的紫铜块不用刻蚀直接自组装一层十八烷基硫醇。氧化刻蚀时采用紫铜栅栏模板局部掩盖，即得到超疏水–疏水组合表面。经过刻蚀的超疏水区在镜头下为黑色。

超疏水表面 ESEM (环境扫描电镜) 表征如图 2 所示。图 2(b)~(e) 分别为刻蚀 5 min、10 min、30 min、60 min 后再自组装十八烷基硫醇所制备的超疏水表面，图 2 (a) 为 10000 目抛光后直接涂覆十八烷基硫醇所制备的疏水表面。

如图 2 (a) 所示，10000 目抛光裸铜自组装十八烷基硫醇表面非常光滑，单有一两个划痕，大概在 0.5 μm 左右。经过刻蚀，表面产生一种纤细的针尖麦芒状的微米级别的氧化铜。随着刻蚀时间的延长，氧化铜结构也越来越纤细，最后由于过长导致形成一团绒毛状的氧化铜团簇物，而且可以看到绒毛状团簇物的数量随刻蚀时间增加而增加，具有一定规则性。相应的看出图 2(a) 在同样的放大倍率下是一层非常光滑的表面，没有相应的微纳结构。

用 Dataphysics OCAH200 型接触角测定仪测得相应接触角 θ (Contact angle)；前进角 θ_A；后退角 θ_R 以及对应的接触角滞后 $\Delta\theta$。如表 1 所示，随着





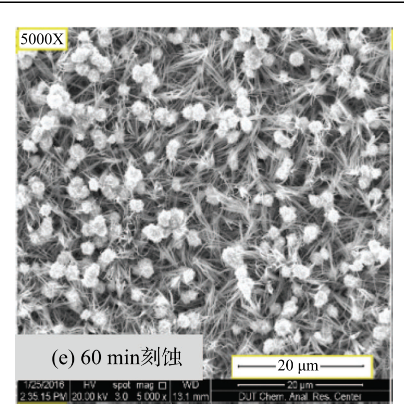


图 2 光滑疏水铜片及不同刻蚀时间超疏水铜片环境扫描电镜图 (a) 光滑铜片 (b) 5 min (c) 10 min (d) 30 min (e) 60 min (放大倍数 5000 倍)

Fig. 2 ESEM photos of hydrophobic surfaces and superhydrophobic surfaces of different etching time (a) smooth copper (b) 5 min (c) 10 min (d) 30 min (e) 60 min

刻蚀时间的增加，超疏水表面的接触角滞后逐渐增加，而接触角变化不大 (相比于超疏水表面很大的接触角)。结合电镜图可以看出，对于有微纳结构的超疏水表面，微纳结构越细，表面的接触角滞后越大。

2.2 不同表面液滴脱落特性

2.2.1 液滴动态行为分析

图 3 为超疏水区域 (黑色) 接触角滞后为 17° 的超疏水–疏水组合表面，可以看出，液滴脱落存在两种方式：横向抽吸 (case 1) 和跨区脱落 (case 3)。在纯蒸汽冷凝时，超疏水区域液滴处于 Wenzel 润湿形态 [14]，液体浸入微纳结构，表面对液滴黏滞力强。因此当疏水区液滴接触超疏水区域时，会被抽吸至超疏水区域，如图 3 Case 1 所示。在超疏水区域形成一个个纺锤形的液滴，如图 3 Case 2 所示。细长形的纺锤形液滴与疏水区有较大的接触面积，进而促进液滴抽吸形成跨区域的大液滴，如图 3 Case 3 所示。液滴生长到一定的直径，沿重力方向脱离，对表面进行冲刷，开始新的液滴生命周期。从图 3 可以看出，从疏水区液滴被抽吸到生长出新的液滴大致需要 40 ms，抽吸效应减小了疏水区的最大液滴尺寸，加速了表面更新，小液滴数目增加，从而实现了疏水区的传热强化 [12]。依靠重力的跨区脱落时间大致在 0.3 s 左右，与完全疏水表面脱落时间 [15] 大致相同。

表 1 不同刻蚀时间表面的接触角 (298 K, 101 kPa)

Table 1 Contact angle of surface with different etching time

Surface	$\theta/(°)$	$\theta_A/(°)$	$\theta_R/(°)$	$\Delta\theta_{CAH}/(°)$
10000 目抛光	135	141	116	25
刻蚀-5 min	150	152	146	8
刻蚀-10 min	152	155	143	12
刻蚀-30 min	155	157	142	15
刻蚀-60 min	156	157	140	17

2.2.2 不同接触角滞后超疏水区抽吸能力对比

通过实验考查了不同接触角滞后的超疏水表面与疏水表面组合的纯蒸汽冷凝实验，研究发现，随着接触角滞后的增加，超疏水区域对疏水区域液滴的抽吸作用越强。如图 4(a)、(b) 所示，在超疏水区域 $\Delta\theta$ 为 8° 的表面，经过 70 ms 的生长，疏水区液

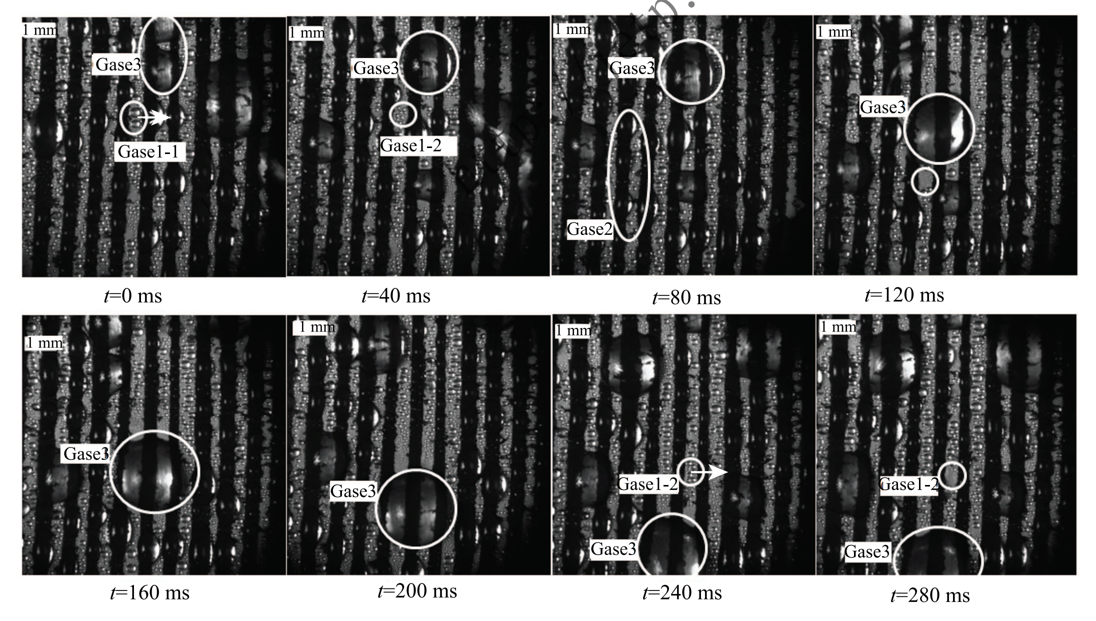


图 3 0.5 mm–0.5 mm 超疏水–疏水组合表面液滴动态 ($\Delta\theta = 17°$)

Fig. 3 Droplet dynamic behaviors on 0.5 mm–0.5 mm superhydrophobic-hydrophobic hybrid surface ($\Delta\theta = 17°$)

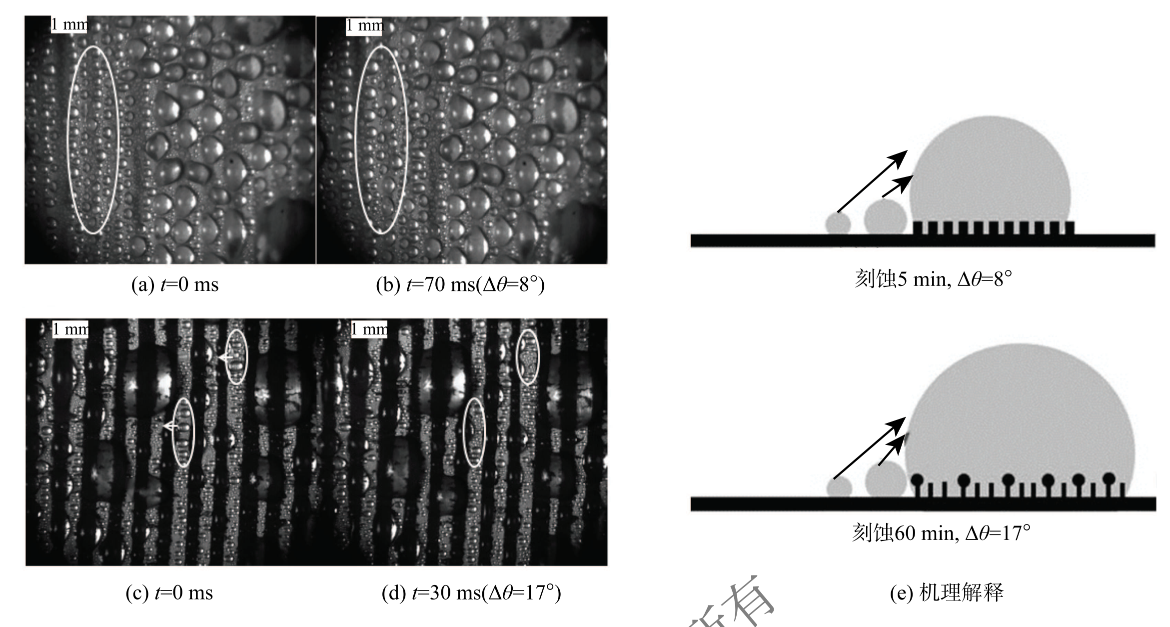


图 4 不同接触角滞后组合表面抽吸作用对比图

Fig. 4 Droplets on hydrophobic surface aggregated by droplets on superhydrophobic region with different CAH

滴半径增加较小，向超疏水区移动较少，因此没有出现大量的液滴合并现象。而在超疏水区 $\Delta\theta$ 为 17° 时，如图 4(c)、(d) 所示，经过 30 ms 时间，大量疏水区小液滴被抽吸至超疏水区域，并在疏水区形成新的小液滴，在超疏水区形成更大的纺锤形液滴。因此，接触角滞后越大，超疏水表面抽吸作用越强。如图 4(e) 及图 2 电镜图所示，刻蚀时间增加，超疏水区域接触角滞后 $\Delta\theta$ 增加，表面形成了团簇状的纳米结构，该结构嵌入液滴内部，对液滴黏滞力增加，增加了超疏水区液滴尺寸，增强了对疏水区液滴的抽吸作用，加快了液滴表面更新。

2.2.3 不同超疏水区接触角滞后组合表面脱落半径与冲刷周期

大接触角滞后超疏水区域的抽吸作用，能促进疏水区液滴迅速集中在超疏水区域，加快液滴的合并过程，进而减小液滴的生命周期。

图 5 为不同接触角滞后表面跨区液滴的脱落直径。由于液滴脱落时，液滴变形为接近椭圆形，因此取长轴长和短轴长的几何平均值 [15] 作为其脱落直径。为保证实验准确性，每种表面取 8 组数据并取平均值。从图中可以，不同接触角滞后表面液滴的脱落直径大致在 2.8~3.75 mm，随着接触角滞后的增加，液滴的脱落直径有减小的趋势，在 $\Delta\theta$ 为 17° 的表面脱落半径明显比其它三种表面小。分析由于超疏水区域较强的抽吸作用，促进液滴的合并，液滴合并过程中释放的能量促进液滴的脉动，相比于抽吸作用较弱的其它表面，明显降低了脱落直径，为传热的强化提供了可能。

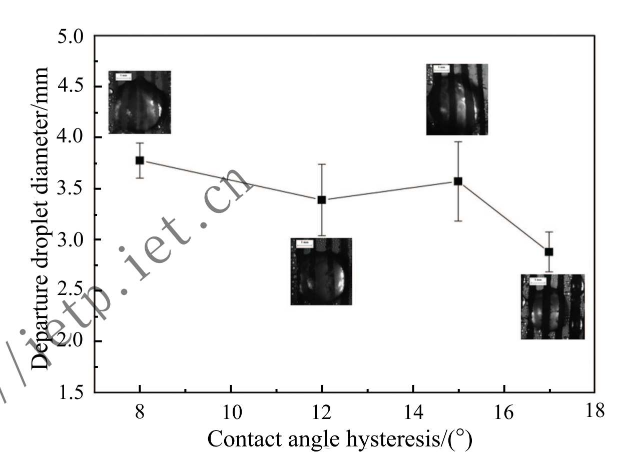


图 5 不同超疏水区接触角滞后的组合表面的脱落直径

Fig. 5 Departure droplet diameter of hybrid surface with different CAH in superhydrophobic region

表面相邻两次冲刷的时间间隔表示为冲刷周期 [15]，如图 6 所示，接触角滞后为 8° 的表面冲刷周期为 2.11 s，而接触角滞后为 17° 的超疏水表面冲刷周期为 0.71 s。因此证明大接触角滞后超疏水表面较强的抽吸作用能促进集液，进而加快表面冲刷周期，增加小液滴在表面的停留时间，进而促进传热强化。如图 7 所示，通过实验系统考查了 $\Delta\theta$ 为 8°, 12°, 15°, 17° 的表面的冲刷周期，每个表面测试 4 次冲刷周期并取平均值。随着接触角滞后的增加，冲刷周期逐渐减小，证明了上述分析。

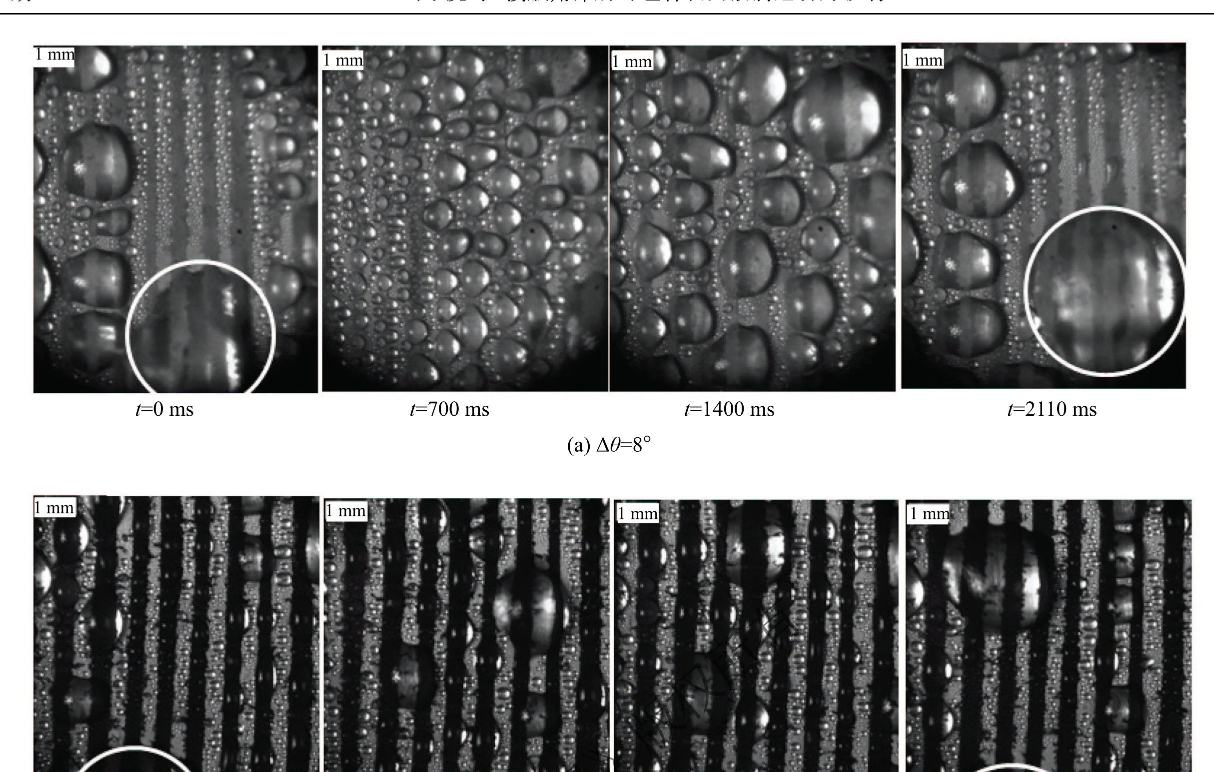


图 6 不同超疏水区接触角滞后的超疏水–疏水组合表面冲刷周期

Fig. 6 Sweeping period of droplets on hybrid surface with different CAH in superhydrophobic region

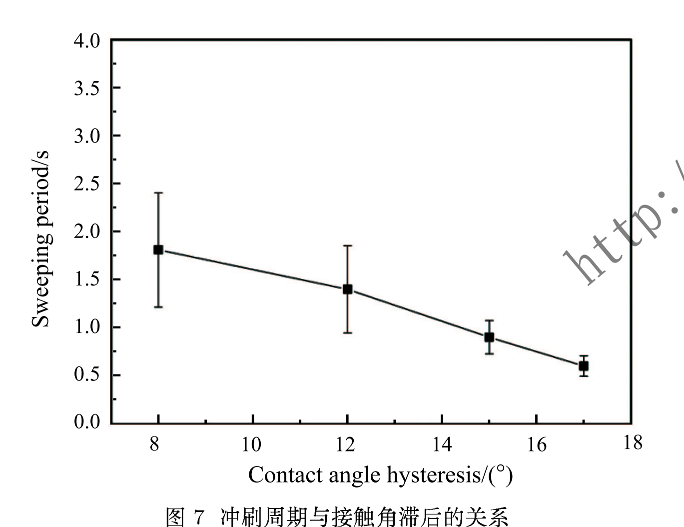


图 7 冲刷周期与接触角滞后的关系

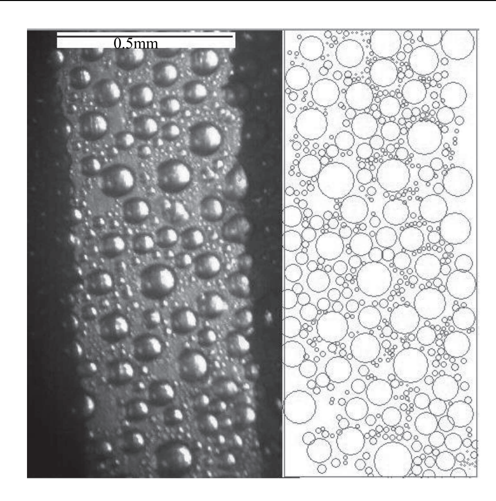
Fig. 7 The relationship between Sweeping period and CAH in superhydrophobic region

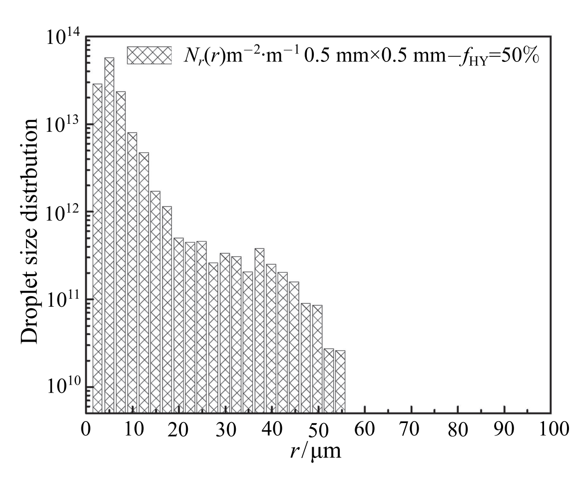
2.3 组合表面疏水区与完全疏水表面液滴尺寸分布对比

在纯蒸汽冷凝环境，组合表面的超疏水区域成 Wenzel 态润湿模式，超疏水性能失效，因此主要的传热通道是疏水区域。利用 Image pro plus 软件对组合表面疏水区域稳态时刻液滴尺寸分布进行统计，并与疏水表面进行对比，图 8 中 $f_{\rm HY}$ 表示疏水区面积分率，组合表面面积分率为 50%，完全疏水表面为 100%。如图 8(a)、(b) 所示，随着液滴半径的增加，液滴数密度逐渐减小。图 8(a) 中，组合表面的液滴尺寸分布较为集中，液滴主要半径都在 50 μm 以内，而 10 μm 以内液滴数密度的数量级达到 2×10^{13} $\rm m^{-2}m^{-1}$，该时刻不存在半径大于 60 μm 的液滴。由图 8(b) 可以看出，缺乏了超疏水区抽吸作用的疏水区表面，液滴尺寸有一定的增加，10 μm 以内的液滴数密度数量级为 1×10^{12} $\rm m^{-2}\cdot m^{-1}$，小于组合表面疏水区小液滴数量。因此可以看出，对于疏水表面，抽吸作用减小了液滴尺寸，促进液滴分布向半径更小集中，对传热强化起到了促进作用。

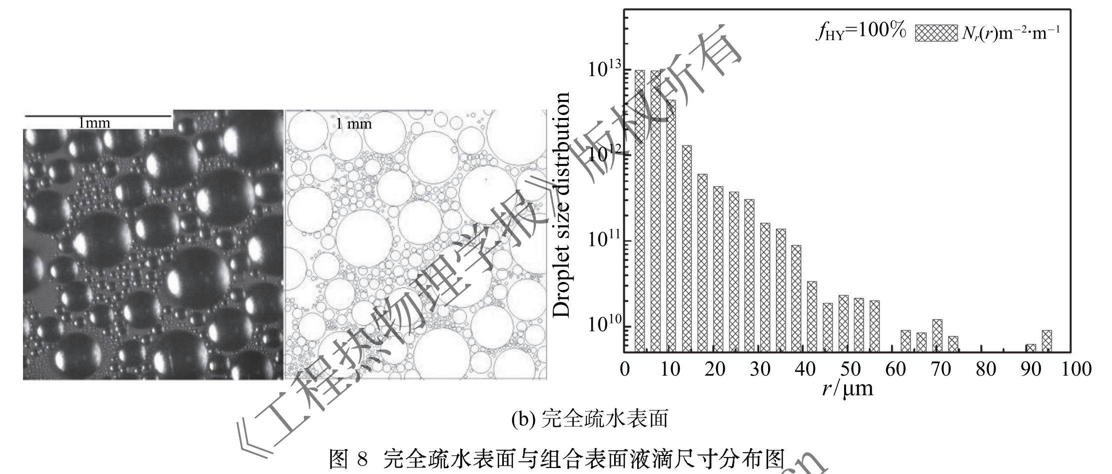
3 结 论

本文利用化学刻蚀分子自组装制备不同接触角滞后超疏水–疏水组合表面 (0.5 mm–0.5 mm)。根据调控刻蚀时间可以得到不同接触角滞后的超疏水区





(a) 组合表面疏水区域液(超疏水区Δθ=17°)



(b) 完全疏水表面

图 8 完全疏水表面与组合表面液滴尺寸分布图

Fig. 8 Drop size distribution on hydrophobic region of hybrid surface and completely hydrophobic surface (a) Hydrophobic region of hybrid surface (b) Completely hydrophobic surface

域，$\Delta\theta = 8° \sim 17°$，并进行了可视化实验研究，结论如下：

1) 随着刻蚀时间的增加，所制备的超疏水表面接触角滞后越大。

2) 在 0.5 mm−0.5 mm 超疏水–疏水组合表面冷凝过程中，存在两种排液行为：液滴横向抽吸和跨区脱落。随着超疏水区接触角滞后的增加，对液滴的抽吸作用越强，冲刷周期越短。液滴跨区脱落半径随着超疏水区接触角滞后的增加而减小。

3) 与完全疏水表面相比，组合表面疏水区域液滴尺寸较小，主要集中在 50 μm 以内。

参 考 文 献

[1] Schmidt E, Schuris W, Sellschopp W. Versuche Uber Die Kondensation Von Wasserdampf in Film-and Tropfenform [J]. Technology and Mechanic Thermodyn, 1930, 1: 53–63

[2] Lefevre E J, Rose J W. An Experimental Study of Heat Transfer by Dropwise Condensation [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1965, 8(8): 1117–1133

[3] 马学虎，陈嘉宾，徐敦颀，等. 蒸汽冷凝形态的表面自由能差判据 [J]. 化工学报，2002，53(5)：457–460
MA Xuehu, CHEN Jiabin, XU Dunxin, et al. Surface Free Energy Difference Criterion For Condensation Modes [J]. Journal of Chemical Industry and Engineerin-g, 2002, 53(5): 457–460

[4] 马学虎，宋天一，兰忠，等. 固液界面能差效应与冷凝传热强化研究进展 [J]. 化工学报，2006，57(8)：1763–1775
MA Xuehu, SONG Tianyi, Lanzhong, et al. Advances in Solid-Liquid-Interfacial-Energy-Difference Effect an-d Condensation Heat Transfer Enhancement [J]. Journa-l of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(8): 1763–1775

[5] 马学虎，宋天一，兰忠，等. 分割表面对蒸汽滴状冷凝传热特性的影响 [J]. 过程工程学报，2007，7(3)：52–55
MA Xuehu, SONG Tianyi, Lan Zhong, et al. Effect of Divided Surfaces on Heat Transfer Characteristics of Steam Dropwise Condensation [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(3): 52–55

[6] LAN Zhong, MA Xuehu, WANG Sifang, et al. Effects of Surface Free Energy and Nanostructures on Dropwise

Condensation [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(3): 546–552

[7] Kim S, Kim K. J. Dropwise Condensation Modeling Suitable for Superhydrophobic Surfaces [J]. Journal of Heat Transfer, 2011, 133(8): 081502

[8] Oner D, Mccarthy T. Ultrahydrophobic Surfaces: Effects of Topography and Length Scales on Wettability [J]. Langmuir, 2000, 16(20): 7777–7782

[9] Johnson R E, Dettre R H. Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1964, 68(7): 1744-1750.

[10] Lee Y A, Kuo L S, Su T W, et al. Orientation Effects of Nanoparticle-Modified Surfaces with Interlaced Wettability on Condensation Heat Transfer[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 98: 1054-1060.

[11] PENG Benli, MA Xuehu, LAN Zhong, et al. Experimental Investigation on Steam Condensation Heat Transfer Enhancement with Vertically Patterned Hydrophobic–Hydrophilic Hybrid Surfaces [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015 (83): 27–38

[12] 彭本利, 兰忠, 徐威, 等. 超疏水 – 疏水组合表面蒸汽冷凝的实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2014 , 35(10): 2036–2040
PENG Benli, LAN Zhong, XU Wei, et al. Experimental Investigation of Dropwise Condensation of Steam on Superhydriohobic-Hydrophobic Hybrid Surface [J], Journal of Engineering Thermophysics, 2014, 35(10): 2036–2040

[13] 胡少波. 大接触角滞后组合表面液滴运动及传热特性 [D]. 大连：大连理工大学，2016
HU Shaobo. Large Contact Angle Hysteresis of Dropwise Condensation on the Hybrid Surface Movement and Heat Transfer Research [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016

[14] 彭本利. 液滴动态特性调控强化冷凝传热的研究和 LB 模拟 [D]. 大连：大连理工大学，2014
PENG Benli. Steam Condensation Heat Transfer Enhancement and Lattice Boltamann Simulation for Droplet Dynamic Behaviors [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014

[15] 马学虎，罗莎，杜宾港，等. 倾斜超疏水管外滴状冷凝液滴特性的可视化研究 [J]. 科学通报, 2016, doi: 10. 1360/N972016-00694
MA Xuehu, LUO Sha, DU Bingang, et al. Visualization Study on Droplet Dynamic Characteristics in Dropwise Condensation on Inclined SuperHydrophobic Tube [J]. Chinese Science Bullentin, 2016, doi: 10.1360/N972016-00694